

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazuhiko UMEMURA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY, AND IMAGE FORMING PROCESS, PROCESS
CARTRIDGE AND IMAGE FORMING APPARATUS USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-047173	February 25, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月25日
Date of Application:

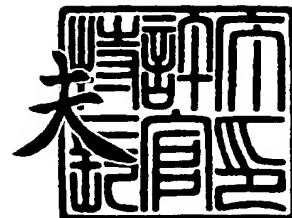
出願番号 特願2003-047173
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-047173]


出願人 株式会社リコー
Applicant(s):

2003年12月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康





【書類名】 特許願
【整理番号】 0300244
【提出日】 平成15年 2月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明の名称】 電子写真用トナー及び画像形成方法
【請求項の数】 9
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 梅村 和彦
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 望月 賢
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 岩本 康敬
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 朝比奈 安雄
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 杉浦 英樹
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 市川 智之
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 中山 慎也

**【発明者】****【住所又は居所】** 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内**【氏名】** 坂田 宏一**【発明者】****【住所又は居所】** 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内**【氏名】** 内海 知子**【特許出願人】****【識別番号】** 000006747**【氏名又は名称】** 株式会社リコー**【代理人】****【識別番号】** 100116713**【弁理士】****【氏名又は名称】** 酒井 正己**【選任した代理人】****【識別番号】** 100094709**【弁理士】****【氏名又は名称】** 加々美 紀雄**【選任した代理人】****【識別番号】** 100078994**【弁理士】****【氏名又は名称】** 小松 秀岳**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 165251**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【物件名】** 図面 1**【包括委任状番号】** 0117044



【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用トナー及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤からなる電子写真用乾式トナーであって、該トナーを加熱したときの 140°C から 170°C における粘度が $1 \times 10^3 \text{Pa}$ 以上であり、かつ、前記温度範囲における貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の比である $\tan \delta$ が 0.4 以上であることを特徴とする電子写真用乾式トナー。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のトナーであって、トナーを圧縮成型したペレットと水の接触角が 70 度以上であることを特徴とする電子写真用乾式トナー。

【請求項 3】 該トナー粒子の体積平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】 該トナー粒子の D_v / D_n が 1.25 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】 該トナー粒子の平均円形度が $0.94 \sim 0.99$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載電子写真用トナー。

【請求項 6】 感光体を用い少なくとも帯電工程、現像工程からなる電子写真式画像形成方法であって、前記帯電工程は潜像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電工程であること及び現像工程において請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】 前記像担持体上の潜像を現像する時に、交互電界を印加することを特徴とする請求項 6 記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記感光体がアモルファスシリコン感光体であることを特徴とする特許請求項 6 または 7 記載の画像形成方法。

【請求項 9】 感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、トナー（現像剤）を保持し、



該トナー（現像剤）は、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のトナーである事の特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真用トナー及びそれを使用する画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電氣的潜像を現像剤により現像して可視画像を形成する電子写真方式は、光導電性物質からなる感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現像剤で現像してトナー画像を形成した後、必要に応じて紙等にトナー画像を転写し、加熱、加圧などにより定着して可視像を得るものである。また、カラー画像を形成する電子写真方式は、原稿を色分解フィルターを用いて露光し、あるいはスキャナーで読みとった像をレーザーで書き込み露光して感光体上に例えばイエロー画像部の電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をイエロートナーを含む現像剤で現像してイエロートナー画像を形成した後、紙等にイエロートナー画像を転写して定着し、ついで同様の工程によりマゼンタトナー画像、シアントナー画像を順次重ね合わせて定着することによりカラー画像を得るものである。

【0 0 0 3】

近年、このような電子写真方式による画像形成においては、高画質化、高速化、小型化、高信頼化の要請があり、この方向に向かって開発が進んでいる。特にカラー画像の形成においては高解像度で色再現性の範囲を広くすることが必要であり、このためカラートナーの軟化温度を低くし、熔融粘度を下げ、2色以上のカラートナーの混色性を向上させる工夫がなされている。

【0 0 0 4】

しかし、このような熱特性を有するトナーは加熱定着時に加熱ロールなどの定着ローラーにオフセットし易い傾向にあるため、オフセット現象の発生を防止するために、従来から、加熱ロール表面にシリコンオイル等の離型オイルを塗布する方法、あるいは特許文献 1（特開昭 5 0 - 1 4 4 4 4 6 号公報）、特許文献

2（特開昭 6 0 - 1 2 3 8 5 6 号公報）、特許文献 3（特開平 1 - 1 0 9 3 6 0 号公報）、特許文献 4（特開平 3 - 5 7 6 4 号公報）、特許文献 5（特開平 4 - 9 0 6 7 号公報）、特許文献 6（特開平 4 - 2 3 0 7 6 9 号公報）、特許文献 7（特開平 8 - 5 0 3 6 7 号公報）などに開示されているようにトナー中に各種の離型剤を含有させる方法などが行われている。

【0 0 0 5】

しかし、前者の方法では、定着装置にオイル塗布装置を設けるため定着装置が複雑になり、更に定着時に離型オイルに起因する臭気が発生するという問題がある。また、後者の方法では、感光体表面にフィルミングが発生し、また現像剤中のキャリアや現像スリーブの表面を汚染し易く、また熔融粘度の小さい樹脂を用いたトナーではオフセット現象の発生を十分に防止することができない。

【0 0 0 6】

特許文献 8（特開平 1 1 - 2 8 2 1 9 8）では弾性率 $\tan \delta$ などが規定され、結着樹脂に架橋樹脂を使用することが記載されている。本発明者らの検討によれば、単に架橋性の樹脂を使用した場合には粘弾性の調整がとりにくく、加熱定着時の温度などの条件を正確に制御する必要がある。

【0 0 0 7】

【特許文献 1】

特開昭 5 0 - 1 4 4 4 4 6 号公報

【特許文献 2】

特開昭 6 0 - 1 2 3 8 5 6 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 - 1 0 9 3 6 0 号公報

【特許文献 4】

特開平 3 - 5 7 6 4 号公報

【特許文献 5】

特開平 4 - 9 0 6 7 号公報

【特許文献 6】

特開平 4 - 2 3 0 7 6 9 号公報

【特許文献 7】

特開平 8 - 5 0 3 6 7 号公報

【特許文献 8】

特開平 1 1 - 2 8 2 1 9 8 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第 1 の目的は、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供することにある。本発明の第 2 の目的は、転写性、クリーニング性が良好で鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナーを提供することにある。また、該トナーを用いたプロセスカートリッジを提供することである。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、上記課題を解決するには特定の粘弾性特性を備えたトナーが有効であることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、

【0 0 1 0】

(1) 少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤からなる電子写真用乾式トナーであって、該トナーを加熱したときの 140°C から 170°C における粘度が $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上であり、かつ、前記温度範囲における貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の比である $\tan \delta$ が 0.4 以上であることを特徴とする電子写真用乾式トナー、

(2) 前記 (1) に記載のトナーであって、トナーを圧縮成型したペレットと水の接触角が 70° 以上であることを特徴とする電子写真用トナー、

(3) 該トナー粒子の体積平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記 (1) または (2) に記載の電子写真用トナー、

(4) 該トナー粒子の D_v / D_n が 1.25 以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の電子写真用トナー、

(5) 該トナー粒子の平均円形度が 0.94 ~ 0.99であることを特徴とする前記(1) ~ (4)のいずれかに記載の電子写真用トナー、

(6) 感光体を用い少なくとも帯電工程、現像工程からなる電子写真式画像形成方法であって、前記帯電工程は潜像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電工程であること及び現像工程において前記(1) ~ (5)のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法、

(7) 前記像担持体上の潜像を現像する時に、交互電界を印加することを特徴とする前記(6)記載の画像形成方法、

(8) 前記感光体がアモルファスシリコン感光体であることを特徴とする前記(6)または(7)記載の画像形成方法、

(9) 感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、トナー(現像剤)を保持し、該トナー(現像剤)は、前記(1) ~ (5)のいずれかに記載のトナーである事を特徴とするプロセスカートリッジ、
に関する

【0011】

本発明のトナーは、トナーを加熱したときの 140℃から 170℃における粘度が 1×10^3 Pa以上であり、かつ、同温度範囲における貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の比である $\tan \delta$ が 0.4 以上であることが重要である。

本発明者らは、このように粘弾性を調整することにより、広い温度範囲で良好に定着可能なトナーを提供出来ることを見いだした。

【0012】

レオロジー特性に関する説明をする。熱ローラ定着用トナーの定着性はトナーの熔融粘弾性と深い関連をもつ。従来、熱ローラ定着用トナーの熔融粘弾性はフローテスター、メルトインデックス等により測定されてきたが、これらで測定されるものは溶融体の見掛けの粘度のみである。しかし、トナーの溶融体は典型的な粘性と弾性の双方の性質を示す粘弾性体であり、この粘弾特性の定量的な解析

が必要である。

【0 0 1 3】

粘弾性体の測定法には静的測定法と動的測定法がある。静的測定法の1つにクリープ測定法がある。これは、試料に瞬間的に一定応力を印加した時の試料の歪み量の時間依存性を測定する方法である。クリープ測定において、完全な弾性体の歪み量は一定であり、時間依存性は0に限りなく近い。一方、完全な粘性体は歪み量が無限に大きくなる。トナーの溶融体はその双方の性質を示す粘弾性体であるため歪み量は時間に依存する。その速度が歪み速度であり、一定応力下での歪みの変化量である。歪み速度が小さいということは時間依存性が小さいことであり、弾性体に近い構造である。このことは耐ホットオフセットには有利であるが定着性には不利である。一方、歪み速度が大きいということは、時間依存性が大きいことであり、粘性体に近い構造である。このことは定着性には有利であるが耐ホットオフセット性には不利である。

【0 0 1 4】

以下に歪み速度を測定する方法を示す。CARRI-MED社のCSL100レオメータを使用し、トナー0.1～0.2 gを2 cmの平行プレートに設置する。所定の温度（測定温度は130～180℃）、所定の応力（測定応力は10～100 Pa）を印加し、ある一定時間（測定時間は10分）での歪み量を測定する。その時間に対する歪み量の傾きから歪み速度を求める。

前記のクリープ特性は静的測定法の1つであるが、実際の定着時のトナーの挙動は高速な応答性であるため、クリープ測定に加え、短時間の刺激-応答に関する動的粘弾性の定量的な解析が必要となる。すなわち、トナーの動的粘弾性において、貯蔵弾性率（ G' ）はこのトナーの凝集力に関するものであり、一方損失弾性率（ G'' ）はトナーの粘性に関するものであって、（ G' ）が大きくなると凝集力が増大してオフセットは減少するが定着性が悪くなり、（ G'' ）が大きくなると定着性は良好になるが耐オフセットは悪くなる。

【0 0 1 5】

以下にトナーの動的粘弾性を測定する方法を示す。トナーを熱プレスにて、20 mm×20 mm四方で厚みが2 mmのペレットに成形して試料を作製する。（

株) レオロジ製の D V E 型レオスペクトラーを測定装置として使用し、前記試料を所定の温度に維持して、強制振動非共振法により剪断方向に正弦振動(測定周波数 1 0 ~ 1 0 0 H z)を加え、超微小変位下での応力レスポンスを測定し、その動力と動歪とから、公知の算出法で貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'')、粘度 (η) 及び正接損失 ($\tan \delta$) を求める。

【0 0 1 6】

本発明の作用は、十分に解明されていないが、本発明者らは以下のように考えている。電子写真装置にトナーの定着装置として使用される熱ローラーによる定着が行われると、トナーは極短時間の内に昇温し変形する。この際に損失弾性率や粘度が低すぎるとトナーの変形が大きくなりすぎ、定着ローラーまたは定着ベルトに対して接触面積が広がるために、いわゆるオフセットが生じやすくなる。

また、結着樹脂として、架橋樹脂とともに軟化点の十分に低い直鎖状樹脂を併用することが好ましい。直鎖状樹脂を併用することで定着温度域における変形のしやすさを補助していると考えられる。

この点、前記直鎖樹脂の軟化点が 5 0 ℃以下であることが好ましい。

【0 0 1 7】

本発明はまた、トナーを圧縮成型したペレットと水の接触角が 7 0 度以上である事を特徴とする。接触角測定はイオン交換水を用いて市販の接触角計を用いたり、目視で拡大鏡を用いて測定できる。水との接触角が大きいほど離型剤がトナー表面に存在し易いために定着ローラーなどとの離型効果が高くなりやすく、オフセット防止効果が高いと思われる。

水との接触角の測定は、共和界面科学製 自動接触角計 C A - D T を用いて液滴法により行った。トナーは高圧プレスにて、2 0 m m × 2 0 m m 四方で厚みが 2 m m のペレットに成形した。このシート表面に純水の液滴を滴下し、シート上で液滴の形成する角度を測定した。

【0 0 1 8】

(円形度および円形度分布)

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが好ましく、平均円形度が 0 . 9 4 以下で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、

満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.98~0.94のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。

【0019】

より好ましくは、平均円形度が0.985~0.945で円形度が0.94未満の粒子が10%以下である。また、平均円形度が0.985以上の場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上および転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

【0020】

この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-1000（東亜医用電子株式会社製）により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を0.1~0.5ml加え、更に測定試料を0.1~0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000~1万個/ μ lとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0021】

(D_v/D_n) (体積平均粒径/個数平均粒径の比)

該トナーの体積平均粒径(D_v)が4~8 μ mであり、個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)が1.25以下、好ましくは1.10~1.25である乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれに

も優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【0 0 2 2】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、 $4\mu\text{m}$ よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

【0 0 2 3】

また、これらの現象は微粉の含有率が多いトナーにおいても同様である。

逆に、トナーの粒子径が $8\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.25よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.10より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーを十分に帯電出来なかったり、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

【0 0 2 4】

トナーの構成
(結着樹脂)

本発明のトナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリ p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。特に、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂がより好ましい。

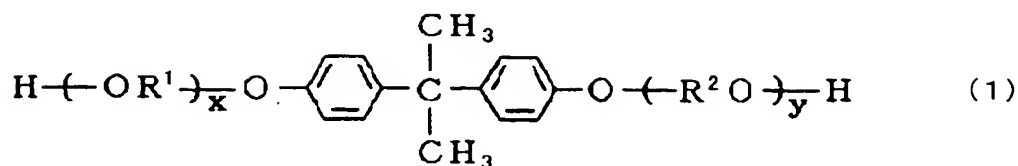
【0025】

ここで、ポリエステル樹脂としては、各種のタイプのものが使用できるが、特に、

- ① 2 価のカルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物のいずれかから選ばれる少なくとも一種、
- ② 下記一般式 (1) で示されるジオール成分

【0026】

【化1】



【0027】

(式中、 R^1 及び R^2 は、同一でも異なってもよく、炭素数2～4のアルキレン基であり、また x 、 y は繰り返し単位の数であり、各々1以上であって、 $x+y=2\sim 16$ である。)

【0028】

③ 3価以上の多価カルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物、及び、3価以上の多価アルコールのいずれかから選ばれる少なくとも一種
上記①②③とを反応させてなるポリエステル樹脂であることが好ましい。

ここで、①の2価カルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物の一例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、マレイン酸、フマル酸及びこれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル及びジエチルエステル、及び無水フタル酸、無水マレイン酸等があり、特にテレフタル酸、イソフタル酸及びこれらのジメチルエステルが耐ブロッキング性及びコストの点で好ましい。これらの2価カルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物はトナーの定着性及耐ブロッキング性に大きく影響する。すなわち、縮合度にもよるが、芳香族系のテレフタル酸、イソフタル酸等を多く用いると耐ブロッキング性は向上するが、定着性が低下する。逆に、セバシン酸、イソデシルコハク酸、マレイン酸、フマル酸等を多く用いると定着性は向上するが、耐ブロッキング性が低下する。従って、他のモノマー組成や比率、縮合度に合わせてこれらの2価カルボン酸類が適宜選定され、単独又は組合わせて使用される。

【0029】

②の前記一般式(1)で示されるジオール成分の一例としては、ポリオキシプロピレンー(n)ーポリオキシエチレンー(n')ー2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(n)ー2, 2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレンー (n) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等が挙げられるが、特に、 $2.1 \leq n \leq 2.5$ であるポリオキシプロピレンー (n) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン及び $2.0 \leq n \leq 2.5$ であるポリオキシエチレンー (n) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンが好ましい。このようなジオール成分は、ガラス転移温度を向上させ、反応を制御し易くするという利点がある。

【0030】

なお、ジオール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール等の脂肪族ジオールを使用することも可能である。

【0031】

③の3価以上の多価カルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物の一例としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸 (トリメリット酸)、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフトレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ (メチレンカルボキシ) メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸及びこれらのモノメチル、モノエチル、ジメチルおよびジエチルエステル等が挙げられる。

【0032】

また、③の3価以上の多価アルコールの一例としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントテロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタトリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0033】

ここで、3価以上の多価単量体の配合割合は、単量体組成物全体の1～30モル％程度が適当である。1モル％以下の時には、トナーの耐オフセット性が低下し、また、耐久性も悪化しやすい。一方、30モル％以上の時には、トナーの定着性が悪化しやすい。

これらの3価以上の多価単量体のうち、特にベンゼントリカルボン酸、これらの酸の無水物又はエステル等のベンゼントリカルボン酸類が好ましい。すなわち、ベンゼントリカルボン酸類を用いることにより、定着性と耐オフセット性の両立を図ることができる。

また、これらの結着樹脂の製造法は、特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等のいずれも用いることが出来る。

【0034】

本発明の架橋樹脂成分としては、結着樹脂のビニル系重合体ユニットが、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有してもよい。この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパングリアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、商品名MANDA（日本化薬）が挙げられる。

【0035】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0036】

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、0.01～10.0質量部（さらに好ましくは0.03～5質量部）用いることができる。これらの架橋性モノマーのうち、結着樹脂に定着性や耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0037】

本発明ではビニル系共重合体成分及び／又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類などが挙げられる。

【0038】

（着色剤）

本発明のトナーの着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイ

エロー (1 0 G、5 G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、オイルイエロー、ハンザイエロー、(G R、A、R N、R)、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー (G、G R)、パーマネントイエロー (N C G)、バルカンファストイエロー (5 G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラゲンイエロー B G L、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4 R、パラレッド、ファイヤーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン B S、パーマネントレッド (F 2 R、F 4 R、F R L、F R L L、F 4 R H)、ファストスカレート V D、バルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン G X、パーマネントレッド F 5 R、ブリリアントカーミン 6 B、ピグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 1 0 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレット B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (R S、B C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサジンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアンエメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物等である。使用量は一般に結着樹脂 1 0 0 重量部に対し 0. 1 ~ 5 0 重量部である。

【0 0 3 9】

(マスターバッチ顔料)

本発明では、樹脂と顔料との親和性を向上させる目的で、あらかじめ樹脂と顔料を 1 : 1 程度で混合、混練りしたマスターバッチ顔料を用いることもできる。より好ましくは低極性溶媒可溶成分量の樹脂と顔料を有機溶剤を用いずに加熱混練して製造することで、環境帯電安定性の優れたマスターバッチ顔料とすることができる。さらに、乾燥粉体顔料を用い、樹脂と濡らす方法として水を用いることでより分散性をより向上できる。一般的に着色剤として使用される有機顔料は疎水性であるが、その製造工程においては水洗、乾燥という工程をとっているため、ある程度の力を加えれば顔料凝集体内部にまで水を染み込ませることが可能である。

【0 0 4 0】

この凝集体内部に水が染み込んだ顔料と樹脂を混合したものを、開放型の混練機で、1 0 0 ℃以上の設定温度で混練すると、凝集体内部の水は瞬時に沸点に達し、体積膨張するため、凝集体内部から凝集体を解碎しようとする力が加わることになる。この凝集体内部からの力は、外部から加える力に比べ非常に効率良く凝集体を解碎することが可能である。さらにこの時、樹脂は軟化点以上の温度に加熱されているため、粘度が低くなり、凝集体を効率よく濡らすようになるのと同時に、凝集体内部の沸点温度近い水といわゆるフラッシングに似た効果で置換されることにより、1 次粒子に近い状態で顔料が分散したマスターバッチ顔料を得ることができる。

【0 0 4 1】

さらに、水が蒸発している過程においては、水の蒸発に伴う気化熱を混練物から奪うため、混練物の温度は 1 0 0 ℃以下の比較的低温高粘度に保持されるため、剪断力が有効に顔料凝集体に加えられるという効果も合せもつ。マスターバッチ顔料製造用の開放型混練機としては通常の 2 本ロール、3 本ロールの他、バンバリーミキサーを開放型として使用する方法や、三井鉱山社製連続式 2 本ロール混練機等を用いることができる。

【0 0 4 2】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩および、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0043】

本発明において帯電制御剤の使用量は、結着樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静止電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0044】

（ワックス）

トナーあるいは現像剤に定着離型性を持たせる為に、トナーあるいは現像剤の

中にワックスを含有させることが好ましい。特に画像定着部にオイル塗布を行わない、オイルレス定着機を用いた場合、トナー中にワックスを含むことが好ましい。前記ワックスは、その融点が40～120℃のものであり、特に50～110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば(10℃/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。ワックスの含有量は0～20重量部が好ましく、特に0～10重量部であることがより好ましい。

【0045】

本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が60～150℃のポリオレフィン、エステルが好ましく、さらには当該軟化点が70～120℃のポリオレフィン、エステルが好ましい。

【0046】

さらに好ましくは、酸価5以下の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス、酸価10～30の酸化ライスワックス及びサゾールワックスから選ばれた少なくとも一種のワックス類を含有することが効果的であることが判明した。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスは、カルナウバワックスを原料にして遊離脂肪酸を脱離したものであり、このため酸価が5%以下となり、且つ従来のカルナウバワックスより微結晶となり、結着樹脂中での分散平均粒径が1μm以下となり、分散性が向上する。モンタン系エステルワックスは鉱物より精製されたものであり、カルナウバワックスと同様に微結晶となり、結着樹脂中での分散平均粒径が1μm以下となり、分散性が向上する。モンタン系エステル

ワックスの場合、酸価として特に 5 ~ 1 4 であることが好ましい。

【0 0 4 7】

なおワックスの分散径は 3 μ m 以下であることが望ましく、より好ましくは 2 μ m 以下、さらに好ましくは 1 μ m 以下である。3 μ m 以上の分散径になるとワックス流出性、転写材剥離性は向上するが、トナーとしての高温高湿耐久性、帯電安定性等が低下する。

【0 0 4 8】

また、酸化ラスイスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものである。酸価は 1 0 ~ 3 0 であることが好ましく、1 0 未満では定着下限温度が上昇し低温定着性が不十分となり、3 0 より大きいとコールドオフセット温度が上昇しやはり低温定着性が不十分となる。サゾールワックスは、サゾール社製サゾールワックス H 1、H 2、A 1、A 2、A 3、A 4、A 6、A 7、A 1 4、C 1、C 2、SPRAY 3 0、SPRAY 4 0 等が使用できるが、中でも H 1、H 2、SPRAY 3 0、SPRAY 4 0 が低温定着、保存安定性にすぐれ好ましい。また、上記ワックスは単独で用いても組み合わせて用いても良く、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 1 5 重量部、好ましくは 2 ~ 1 0 重量部含有させることで、前記に示した良好な結果が得られる。

【0 0 4 9】

(外添剤)

外添剤としては該無機微粒子の他に一般的な疎水化处理無機微粒子を併用することができるが、疎水化处理された一次粒子の平均粒径が 1 ~ 1 0 0 n m、より好ましくは 5 n m ~ 7 0 n m の無機微粒子を含むことが望ましい。また、BET 法による比表面積は、2 0 ~ 5 0 0 m²/g であることが好ましい。

それらは、条件を満たせば公知のものすべて使用可能である。例えば、シリカ微粒子、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（チタニア、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマー等を含有してもよい。

【0 0 5 0】

特に好適な添加剤としては、疎水化されたシリカ、チタニア、酸化チタン、ア

ルミナ微粒子があげられる。シリカ微粒子としては、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HVK21、HDK H 1303（以上クラリアントジャパン）やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（以上日本アエロジル）がある。

【0051】

また、チタニア微粒子としては、P-25（日本アエロジル）やSTT-30、STT-65C-S（以上チタン工業）、TAF-140（富士チタン工業）、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-150A（以上テイカ）などがある。特に疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、T-805（日本アエロジル）やSTT-30A、STT-65S-S（以上チタン工業）、TAF-500T、TAF-1500T（以上富士チタン工業）、MT-100S、MT-100T（以上テイカ）、IT-S（石原産業）などがある。

【0052】

疎水化処理された無機微粒子、シリカ微粒子及びチタニア微粒子、アルミナ微粒子を得るためには、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクタルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤で処理して得ることができる。またシリコンオイルを必要ならば熱を加えて無機微粒子に処理した、シリコンオイル処理酸化物微粒子、無機微粒子も好適である。

【0053】

シリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、アクリル、メタクリル変性シリコンオイル、 α メチルスチレン変性シリコンオイル等が使用できる。

【 0 0 5 4 】

無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。その中でも特にシリカと二酸化チタンが好ましい。添加量はトナーに対し 0.1 から 5 重量%、好ましくは 0.3 から 3 重量%を用いる事ができる。無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、100 nm 以下、好ましくは 3 nm 以上 70 nm 以下である。この範囲より小さいと、無機微粒子がトナー中に埋没し、その機能が有効に発揮されにくい。またこの範囲より大きいと、感光体表面を不均一に傷つけ好ましくない。

【 0 0 5 5 】

(表面処理剤)

酸化物微粒子を含む外添剤の表面処理剤としては例えばジアルキルジハロゲン化シラン、トリアルキルハロゲン化シラン、アルキルトリハロゲン化シラン、ヘキサアルキルジシラザンなどのシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、シリコンワニスなどが挙げられる。より好ましくは有機ケイ素化合物表面処理剤、疎水化処理剤である。

【 0 0 5 6 】

(製造方法)

本発明のトナーの製造方法は、少なくとも結着樹脂、主帯電制御剤および顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、熔融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や熔融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

【 0 0 5 7 】

ここで言う製品となる粒子以外の粉末（副製品）とは熔融混練する工程後、粉

砕工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や熔融混練する工程で原料と好ましくは副製品 1 に対しその他原材料 9 9 から副製品 5 0 に対し、その他原材料 5 0 の重量比率で混合するのが好ましい。

【 0 0 5 8 】

少なくともバインダー剤樹脂、主帯電制御剤および顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで熔融混練する。熔融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製 K T K 型 2 軸押出機、東芝機械社製 T E M 型押出機、ケイ・シー・ケイ社製 2 軸押出機、池貝鉄工所社製 P C M 型 2 軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。

【 0 0 5 9 】

この熔融混練は、結着樹脂の分子鎖の切断しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、熔融混練温度は、バインダー剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。またトナー中の揮発性成分量を制御する場合、熔融混練温度と時間、雰囲気は、その時の残留揮発性成分量をモニターしながら最適条件を設定することがより好ましい。

【 0 0 6 0 】

以上の熔融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際 ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。

【 0 0 6 1 】

この粉碎工程が終了した後、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば体積平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ のトナー（母体粒子）を製造する

。トナーの体積平均粒径は $2 \sim 8 \mu\text{m}$ であることが、画像品質、製造コスト、外添剤との被覆率等からより好ましい。体積平均粒径は例えば、COULTER TA-II (COULTER ELECTRONICS, INC) 等を用いて測定できる。

【0062】

また、トナーを調製する際には、トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造されたトナーにさらに先に挙げた本発明の酸化物微粒子、疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

【0063】

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーデイゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

また、その他の製造法として、重合法、カプセル法等を用いることも可能である。これらの製造法の概略を以下に述べるが、これに限定されるものではない。

【0064】

(重合法)

- ①重合性モノマー、必要に応じて重合開始剤、着色剤等を水性分散媒中で造粒する。
- ②造粒されたモノマー組成物粒子を適当な粒子径に分級する。
- ③上記分級により得た規定内粒径のモノマー組成物粒子を重合させる。
- ④適当な処理をして分散剤を取り除いた後、上記により得た重合生成物をろ過、水洗、乾燥して母体粒子を得る。

【0065】

(カプセル法)

- ①樹脂、必要に応じて着色剤等を混練機等で混練し、熔融状態のトナー芯材を得

る。

- ②トナー芯材を水中に入れて強く攪拌し、微粒子状の芯材を作成する。
- ③シェル材溶液中に上記芯材微粒子を入れ、攪拌しながら、貧溶媒を滴下し、芯材表面をシェル材で覆うことによりカプセル化する。
- ④上記により得たカプセルをろ過後、乾燥して母体粒子を得る。

【 0 0 6 6 】

(プロセスカートリッジ)

図 1 に本発明のトナーを保持するプロセスカートリッジを有する画像形成装置の概略構成を示す。

本発明においては、上述の感光体、帯電装置手段、現像手段及びクリーニング手段等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンター等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

【 0 0 6 7 】

(画像形成装置の説明)

本発明のトナーを保持するプロセスカートリッジを有する画像形成装置は、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

【 0 0 6 8 】

(帯電装置)

(ローラ帯電の場合)

図2に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光ドラムに接触させた帯電部材である帯電ローラーは芯金とこの芯金の外周に同心一体にローラー上に形成した導電ゴム層を基本構成とし、芯金の両端を不図示の軸受け部材などで回転自由に保持させると共に、不図示の加圧手段によって感光ドラムに所定の加圧力で押圧させており、本図の場合はこの帯電ローラーは感光ドラムの回転駆動に従動して回転する。帯電ローラーは、直径9mmの芯金上に $100000\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の中抵抗ゴム層を被膜して直径16mmに形成されている。

【0069】

帯電ローラーの芯金と図示の電源とは電氣的に接続されており、電源により帯電ローラーに対して所定のバイアスが印加される。これにより感光体の周面が所定の極性、電位に一樣に帯電処理される。

【0070】

本発明で使われる帯電部材の形状としてはローラーの他にも、磁気ブラシ、ファークラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは例えばZn-Cuフェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。また、ファークラシを用いる場合、例えばファークラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属、および金属酸化物により導電処理されたファークラシを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電器とする。

【0071】

（ファークラシ帯電の場合）

図3に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体に対して、ファークラシによって構成されるブラシローラーが、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で

接触させてある。

【0072】

本例における接触帯電部材としてのファークラシローラは、電極を兼ねる直径 6 mm の金属製の芯金に、ブラシ部としてユニチカ（株）製の導電性レーヨン繊維 REC-B をパイル地にしたテープをスパイラル状に巻き付けて、外径 14 mm、長手長さ 250 mm のロールブラシとしたものである。ブラシ部のブラシは 300 デニール／50 フィラメント、1 平方ミリメートル当たり 155 本の密度である。このロールブラシを内径が 12 mm のパイプ内に一方向に回転させながらさし込み、ブラシと、パイプが同心となるように設定し、高温多湿雰囲気中に放置してクセ付けで斜毛させた。

【0073】

ファークラシローラの抵抗値は印加電圧 100 V において $1 \times 10^5 \Omega$ である。この抵抗値は、金属製の直径 $\phi 30$ mm のドラムにファークラシローラをニップ幅 3 mm で当接させ、100 V の電圧を印加したときに流れる電流から換算した。

ファークラシ帯電器の抵抗値は、被帯電体である感光体上にピンホール等の低耐圧欠陥部が生じた場合にもこの部分に過大なリーク電流が流れ込んで帯電ニップ部が帯電不良になる画像不良を防止するために $10^4 \Omega$ 以上必要であり、感光体表面に十分に電荷を注入させるために $10^7 \Omega$ 以下である必要がある。

【0074】

また、ブラシの材質としては、ユニチカ（株）製の REC-B 以外にも、REC-C、REC-M1、REC-M10、さらに東レ（株）製の SA-7、日本蚕毛（株）製のサンダーロン、カネボウ製のベルトロン、クラレ（株）のクラカーボ、レーヨンにカーボンを分散したもの、三菱レーヨン（株）製のローバル等が考えられる。ブラシは一本が 3 ～ 10 デニールで、10 ～ 100 フィラメント／束、80 ～ 600 本／mm の密度が好ましい。毛足は 1 ～ 10 mm が好ましい。

【0075】

このファークラシローラは感光体の回転方向と逆方向（カウンター）に所定の

周速度（表面の速度）をもって回転駆動され、感光体面に対して速度差を持って接触する。そしてこのファークラシローラに電源から所定の帯電電圧が印加されることで、回転感光体面が所定の極性・電位に一樣に接触帯電処理される。本例では該ファークラシローラによる感光体の接触帯電は直接注入帯電が支配的となって行なわれ、回転感光体表面はファークラシローラに対する印加帯電電圧とほぼ等しい電位に帯電される。

【0 0 7 6】

本発明で使われる帯電部材の形状としてはファークラシローラの他にも、帯電ローラ、ファークラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。帯電ローラを用いる場合、芯金上に 1 0 0 0 0 0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の中抵抗ゴム層を被膜して用いるのが一般的である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは例えば $\text{Zn}-\text{Cu}$ フェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネツトロールによって構成される。

【0 0 7 7】

（磁気ブラシ帯電の場合）

図 3 に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体に対して、磁気ブラシによって構成されるブラシローラが、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

【0 0 7 8】

本例における接触帯電部材としての磁気ブラシとしては、平均粒径：25 μm の $\text{Zn}-\text{Cu}$ フェライト粒子と、平均粒径 10 μm の $\text{Zn}-\text{Cu}$ フェライト粒子を、重量比 1 : 0.05 で混合して、それぞれの平均粒径の位置にピークを有する、平均粒径 25 μm のフェライト粒子を、中抵抗樹脂層でコートした、磁性粒子を用いた。接触帯電部材は、上述で作成された被覆磁性粒子、および、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネツトロールによって構成され、上記被覆磁性粒子をスリーブ上に、厚さ 1 mm でコートして、

感光体との間に幅約 5 mm の帯電ニップを形成した。また、該磁性粒子保持スリーブと感光体との間隙は、約 5 0 0 μ m とした。さらに、マグネツトロールは、スリーブ表面が、感光体表面の周速に対して、その 2 倍の早さで逆方向に摺擦するように、回転され、感光体と磁気ブラシとが均一に接触するようにした。

【0 0 7 9】

本発明で使われる帯電部材の形状としては磁気ブラシの他にも、帯電ローラ、ファークブラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。帯電ローラを用いる場合、芯金上に 1 0 0 0 0 0 0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の中抵抗ゴム層を被膜して用いるのが一般的である。また、ファークブラシを用いる場合、例えばファークブラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属、および金属酸化物により導電処理されたファークを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電器とする。

【0 0 8 0】

(J 現像)

図 4 に示した本実施例の現像器 1 において、現像時、現像スリーブ 2 には、電源 3 により現像バイアスとして、直流電圧に交流電圧を重畳した振動バイアス電圧が印加される。背景部電位と画像部電位は、上記振動バイアス電位の最大値と最小値の間に位置している。これによって現像部 4 に向きが交互に変化する交互電界が形成される。この交互電界中で現像剤のトナーとキャリアが激しく振動し、トナーが現像スリーブ 2 およびキャリアへの静電的拘束力を振り切って感光体ドラム 5 に飛翔し、感光体ドラムの潜像に対応して付着する。

【0 0 8 1】

振動バイアス電圧の最大値と最小値の差(ピーク間電圧)は、0. 5 ~ 5 k V が好ましく、周波数は 1 ~ 1 0 k H z が好ましい。振動バイアス電圧の波形は、矩形波、サイン波、三角波等が使用できる。振動バイアスの直流電圧成分は、上記したように背景部電位と画像部電位の間の値であるが、画像部電位よりも背景部電位に近い値である方が、背景部電位領域へのかぶりトナーの付着を防止する上で好ましい。

【0 0 8 2】

振動バイアス電圧の波形が矩形波の場合、デューティ比を 5 0 % 以下とすることが望ましい。ここでデューティ比とは、振動バイアスの 1 周期中でトナーが感光体に向かおうとする時間の割合である。このようにすることにより、トナーが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を大きくすることができるので、トナーの運動がさらに活発化し、トナーが潜像面の電位分布に忠実に付着してざらつき感や解像力を向上させることができる。またトナーとは逆極性の電荷を有するキャリアが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を小さくすることができるので、キャリアの運動を沈静化し、潜像の背景部にキャリアが付着する確率を大幅に低減することができる。

【0083】

《アモルファスシリコン感光体について》

本発明に用いられる電子写真用感光体としては、導電性支持体を 5 0 ℃～4 0 0 ℃に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱 C V D 法、光 C V D 法、プラズマ C V D 法等の成膜法により a - S i からなる光導電層を有するアモルファスシリコン感光体（以下、「a - S i 系感光体」と称する。）を用いることが出来る。なかでもプラズマ C V D 法、すなわち、原料ガスを直流または高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上に a - S i 堆積膜を形成する方法が好適なものとして用いられている。

【0084】

《層構成について》

アモルファスシリコン感光体の層構成は例えば以下のようなものである。図 5 は、層構成を説明するための模式的構成図である。図 5 (a) に示す電子写真用感光体 5 0 0 は、支持体 5 0 1 の上に a - S i : H, X からなり光導電性を有する光導電層 5 0 2 が設けられている。図 5 (b) に示す電子写真用感光体 5 0 0 は、支持体 5 0 1 の上に、a - S i : H, X からなり光導電性を有する光導電層 5 0 2 と、アモルファスシリコン系表面層 5 0 3 とから構成されている。図 5 (c) に示す電子写真用感光体 5 0 0 は、支持体 5 0 1 の上に、a - S i : H, X からなり光導電性を有する光導電層 5 0 2 と、アモルファスシリコン系表面層 5

0 3 と、アモルファスシリコン系電荷注入阻止層 5 0 4 とから構成されている。
図 5 (d) に示す電子写真用感光体 5 0 0 は、支持体 5 0 1 の上に、光導電層 5 0 2 が設けられている。該光導電層 5 0 2 は a - S i : H, X からなる電荷発生層 5 0 5 ならびに電荷輸送層 5 0 6 とからなり、その上にアモルファスシリコン系表面層 5 0 3 が設けられている。

【0 0 8 5】

《支持体について》

感光体の支持体としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。導電性支持体としては、A l、C r、M o、A u、I n、N b、T e、V、T i、P t、P d、F e 等の金属、およびこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。

【0 0 8 6】

支持体の形状は平滑表面あるいは凹凸表面の円筒状または板状、無端ベルト状であることができ、その厚さは、所望通りの画像形成装置用感光体を形成し得るように適宜決定するが、画像形成装置用感光体としての可撓性が要求される場合には、支持体としての機能が充分発揮できる範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体は製造上および取り扱い上、機械的強度等の点から通常は 1 0 μ m 以上とされる。

【0 0 8 7】

《注入防止層について》

本発明に用いることが出来るアモルファスシリコン感光体には必要に応じて導電性支持体と光導電層との間に、導電性支持体側からの電荷の注入を阻止する働きのある電荷注入阻止層を設けるのがいっそう効果的である（図 5 (c)）。すなわち、電荷注入阻止層は感光層が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、支持体側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能が発揮されない、いわゆる極性依

存性を有している。そのような機能を付与するために、電荷注入阻止層には伝導性を制御する原子を光導電層に比べ比較的多く含有させる。

【0088】

電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的效果等の点から好ましくは0.1～5 μm 、より好ましくは0.3～4 μm 、最適には0.5～3 μm とされるのが望ましい。

【0089】

《光導電層について》

光導電層は必要に応じて下引き層上に形成され、光導電層502の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的效果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは1～100 μm 、より好ましくは20～50 μm 、最適には23～45 μm とされるのが望ましい。

【0090】

《電荷輸送層について》

電荷輸送層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を輸送する機能を主として奏する層である。この電荷輸送層は、その構成要素として少なくともシリコン原子と炭素原子と弗素原子とを含み、必要であれば水素原子、酸素原子を含む a - Si C (H、F、O) からなり、所望の光導電特性、特に電荷保持特性、電荷発生特性および電荷輸送特性を有する。本発明においては酸素原子を含有することが特に好ましい。

【0091】

電荷輸送層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的效果などの点から適宜所望にしたがって決定され、電荷輸送層については、好ましくは5～50 μm 、より好ましくは10～40 μm 、最適には20～30 μm とされるのが望ましい。

【0092】

《電荷発生層について》

電荷発生層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を発生する機能を主として奏する層である。この電荷発生層は、構成要素として少なくともシリコン原子を

含み、実質的に炭素原子を含まず、必要であれば水素原子を含む $a-Si:H$ から成り、所望の光導電特性、特に電荷発生特性、電荷輸送特性を有する。

電荷発生層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは $0.5 \sim 15 \mu m$ 、より好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ 、最適には $1 \sim 5 \mu m$ とされる。

【0093】

《表面層について》

本発明に用いることが出来るアモルファスシリコン感光体には必要に応じて、上述のようにして支持体上に形成された光導電層の上に、更に表面層を設けることが出来、アモルファスシリコン系の表面層を形成することが好ましい。この表面層は自由表面を有し、主に耐湿性、連続繰り返し使用特性、電氣的耐圧性、使用環境特性、耐久性において本発明の目的を達成するために設けられる。

【0094】

本発明における表面層の層厚としては、通常 $0.01 \sim 3 \mu m$ 、好適には $0.05 \sim 2 \mu m$ 、最適には $0.1 \sim 1 \mu m$ とされるのが望ましいものである。層厚が $0.01 \mu m$ よりも薄いと感光体を使用中に摩耗等の理由により表面層が失われてしまい、 $3 \mu m$ を超えると残留電位の増加等の電子写真特性低下がみられる。

【0095】

【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。用いた評価機、および得られた特性および評価結果は表1に示した。実施例において評価は以下のように行った。

【0096】

(評価機)

評価で用いる画像は以下の評価機を用いて評価した。

(評価機A)

4 色の非磁性2成分系の現像部と 4 色用の感光体を有するタンデム方式のリコー社製フルカラーレーザープリンター I P S i O C o l o r 8 0 0 0 の定着ユニットをオイルレス定着ユニットに改良しチューニングした評価機Aを用いて評価した。印字速度は高速印字（2 0 枚～5 0 枚／m i n／A 4 まで変化）で評価した。

【0 0 9 7】

評価項目

1) 地肌汚れ

単色モードで5 0 % 画像面積の画像チャートを3 0 , 0 0 0 枚ランニング出力した後、白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を9 3 8 スペクトロデンシトメーター（X - R i t e 社製）により測定。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れは良く、×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

【0 0 9 8】

2) 定着性

トナーの定着下限温度、定着上限温度が定着温度領域内で十分あり、ホットオフセット、コールドオフセットが発生せず、巻き付き、紙づまり、等、搬送トラブルも発生しにくく、定着の良好な順に◎、○、△、×として総合的な定着性を評価した。

【0 0 9 9】

3) クリーニング性

感光体上に0 . 8 5 m g / c m ² の付着量の4 0 m m × 4 0 m m の画像を作り、未転写画像がクリーニング部を通過後複写機のスイッチを切り感光体を取り出して、感光体上の画像部のあった箇所を透明なテープで剥がしとり、白い紙にそのテープを貼り残ったトナーをマクベス濃度計により測定し、クリーニング性を判断した。評価としては、紙にテープを貼った時の濃度を差し引いた値から次のように評価した。

◎：0 . 0 2 以下 ○：0 . 0 3 ～0 . 0 4 △：0 . 0 5 ～0 . 0 7 ×
：0 . 0 8 以上

【0 1 0 0】

(2 成分現像剤評価)

2 成分系現像剤で画像評価する場合は、以下のように、シリコーン樹脂により 0. 3 μ m の平均厚さでコーティングされた平均粒径 5 0 μ m のフェライトキャリアを用い、キャリア 1 0 0 重量部に対し各色トナー 5 重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作成した。

【0 1 0 1】

(キャリアの製造)

・ 芯材

C u - Z n フェライト粒子 (重量平均径：3 5 μ m) 5 0 0 0 部

・ コート材

トルエン 4 5 0 部

シリコーン樹脂 S R 2 4 0 0

(東レ・ダウコーニング・シリコーン製、不揮発分 5 0 %) 4 5 0 部

アミノシラン S H 6 0 2 0 (東レ・ダウコーニング・シリコーン製) 1 0 部

カーボンブラック 1 0 部

【0 1 0 2】

上記コート材を 1 0 分間ホモミキサーで分散してコート液を調整し、このコート液と芯材を流動床内に回転式底板ディスクと攪拌羽根を設けた旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置に投入して、当該コート液を芯材上に塗布した。得られた塗布物を電気炉で 2 5 0 $^{\circ}$ C、2 時間焼成し上記キャリアを得た。

【0 1 0 3】

～低分子ポリエステル 1 の合成～

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 2 2 4 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 5 6 1 部、テレフタル酸 2 1 7 部、アジピン酸 4 6 部およびジブチルチンオキサイド 3 部を入れ、常圧 2 3 0 $^{\circ}$ C で 7 時間反応し、さらに 1 0 ～ 1

5 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 4 2 部を入れ、1 8 0 °C、常圧で 5 時間反応し、[低分子ポリエステル 1]を得た。[低分子ポリエステル 1]は、数平均分子量 2 2 0 0、重量平均分子量 6 6 0 0、Tg 4 1 °C、酸価 2 2 であった。

【0 1 0 4】

～低分子ポリエステル 2、3、4 の合成～

低分子ポリエステル 1 の合成において、反応条件の調整により、数平均分子量 4 5 0 0、6 7 0 0、8 1 0 0 のポリエステル 2、3、4 を得た。

【0 1 0 5】

～プレポリマー（架橋性樹脂）の合成～

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 6 8 5 部、ビスフェノール A プロピレンオキシド 2 モル付加物 8 1 部、テレフタル酸 2 8 1 部、無水トリメリット酸 2 4 部およびジブチルチンオキシド 3 部を入れ、常圧 2 3 0 °C で 1 0 時間反応し、さらに 1 0 ～ 1 5 mmHg の減圧で 8 時間反応した[中間体ポリエステル 1]を得た。[中間体ポリエステル 1]は、数平均分子量 2 2 0 0、重量平均分子量 9 4 0 0、Tg 5 3 °C、酸価 0 . 4、水酸基価 5 5 であった。

【0 1 0 6】

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 4 1 4 部、イソホロンジイソシアネート 8 6 部、酢酸エチル 5 0 0 部を入れ 1 0 0 °C で 8 時間反応し、[プレポリマー 1]を得た。[プレポリマー 1]の遊離イソシアネート重量%は、1 . 5 3 % であった。

【0 1 0 7】

～ケチミンの合成～

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 1 7 6 部とメチルエチルケトン 7 3 部を仕込み、5 0 °C で 8 時間反応を行い、[ケチミン化合物 1]を得た。[ケチミン化合物 1]のアミン価は 4 1 0 であった。

【0 1 0 8】

マスターバッチの作成 1

顔料：カーボンブラック(キャボット社性 リーガル 4 0 0 R)：4 2 部

結着樹脂：ポリエステル樹脂(三洋化成 R S - 8 0 1、酸価 1 0、

Mw 2 0 0 0 0 T g、6 4 ℃)：6 3 部

水：3 0 部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度 1 3 5 ℃に設定した 2 本ロールにより 7 0 分間混練を行ない、パルベライザーで 1 mm ϕ の大きさに粉碎し、[マスターバッチ 1]を得た。次に、このマスターバッチ顔料を用いて、以下の方法により、トナーとした。

【0 1 0 9】

トナーの製造例 1

～油相の作成～

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル 1] 3 7 5 部、カルナバ W A X 1 1 0 部、C C A (サリチル酸金属錯体 E - 8 4：オリエント化学工業) 2 0 部、酢酸エチル 9 4 9 部を仕込み、攪拌下 8 0 ℃に昇温し、8 0 ℃のまま 1 0 時間保持した後、1 時間で 3 0 ℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ 1] 5 0 0 部、酢酸エチル 5 1 0 部を仕込み、1 時間混合し[原料溶解液 1]を得た。

【0 1 1 0】

[原料溶解液 1] 1 3 2 4 部を容器に移し、ビーズミル(ウルトラビスコミル、アイメックス社製)を用いて、送液速度 1 k g / h r、ディスク周速度 6 m / 秒、0. 5 mm ジルコニアビーズを 8 0 体積% 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、W A X の分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 1] の 6 5 % 酢酸エチル溶液 1 3 2 4 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・W A X 分散液 1]を得た。[顔料・W A X 分散液 1] の固形分濃度(1 3 0 ℃、3 0 分)は 5 0 % であった。

【0 1 1 1】

～乳化⇒脱溶剤～

[顔料・W A X 分散液 1] 6 4 8 部、[プレポリマー 1] を 1 5 2 部、[ケチ

ミン化合物 1] 7. 6 部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で 5, 000 rpm で 5 分間混合した後、容器に [水相 1] 1200 部を加え、TKホモミキサーで、回転数 14, 000 rpm で 40 分間混合し [乳化スラリー 1] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 1] を投入し、30℃ で 10 時間脱溶剤した後、45℃ で 6 時間熟成を行い、[分散スラリー 1] を得た。[分散スラリー 1] は、体積平均粒径 5.75 μm 、個数平均粒径 5.2 μm （マルチサイザー II で測定）であった。

【0112】

～洗浄⇒乾燥～

[乳化スラリー 1] 100 部を減圧濾過した後、

①: 濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 13, 000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

②: ①の濾過ケーキに 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加え、超音波振動を付与して TKホモミキサーで混合（回転数 13, 000 rpm で 30 分間）した後、減圧濾過した。この超音波アルカリ洗浄を再度行った（超音波アルカリ洗浄 2 回）。

③: ②の濾過ケーキに 10% 塩酸 100 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 13, 000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

④: ③の濾過ケーキにイオン交換水 300 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 13, 000 rpm で 10 分間）した後濾過する操作を 2 回行い [濾過ケーキ 1] を得た。

[濾過ケーキ 1] を循風乾燥機にて 45℃ で 48 時間乾燥し、目開き 75 μm メッシュで篩い、体積平均粒径 D_v 6.1 μm 、個数平均粒径 D_n 5.5 μm 、 D_v/D_n 1.11（マルチサイザー II で測定）の [トナー 1] を得た。

【0113】

トナーの製造例 2、3、4

トナーの製造例 1 において、低分子量ポリエステル 1 の代わりにポリエステル 2、3、4 を使用した以外は同じ条件でトナーを試作し、トナー 2、3、4 を得

た。

【0 1 1 4】

トナーの製造例 5

トナーの製造例 1 において、ケチミンの量を 2. 0 部にした以外は同じ条件でトナーを試作し、トナー 5 を得た。

【0 1 1 5】

実施例

各トナー 1 から 4 に前記シリカ粒子 HDKH 2 0 0 0 を 1. 0 重量%添加したトナー、現像剤を評価機 A を用いて評価した。

【0 1 1 6】

比較例

実施例 1 のトナーをトナー 5 に変更する以外は、実施例 1 と同様にトナー、現像剤を作成して評価した。

評価結果を表に示す。

【0 1 1 7】

【表 1】

表 1 トナー物性と品質評価結果

	粘度(*1000Pa)			tan δ		樹脂軟化 点(°C)	粒度 体積平均 粒径	Dv/Dn	円形度	品質		
	140°C	170°C	170°C	140°C	170°C					地肌汚れ	定着性	クリーニング性
トナー												
トナー-1	26	1.5	0.42	0.88	0.42	42	5.2	1.1	0.97	○	◎	◎
トナー-2	33	2.2	0.51	0.92	0.51	45	5.3	1.2	0.98	○	○	◎
トナー-3	48	4.3	0.62	0.98	0.62	48	5.1	1.1	0.97	○	○	○
トナー-4	60	5.2	0.82	1.05	0.82	55	5.4	1.1	0.96	○	△	○
トナー-5	18	0.5	0.32	0.65	0.32	42	5.2	1.2	0.97	○	x	○

【0118】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、耐オフセット性、定着特性に優れたト

ナーを得ることができる。そして、このトナーを使用する本発明の画像形成方法、プロセスカートリッジにより高品質の画像を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

プロセスカートリッジの概略説明図。

【図 2】

接触帯電装置（ローラ）の一例を示す概略説明図。

【図 3】

接触帯電装置（ブラシ）の一例を示す概略説明図。

【図 4】

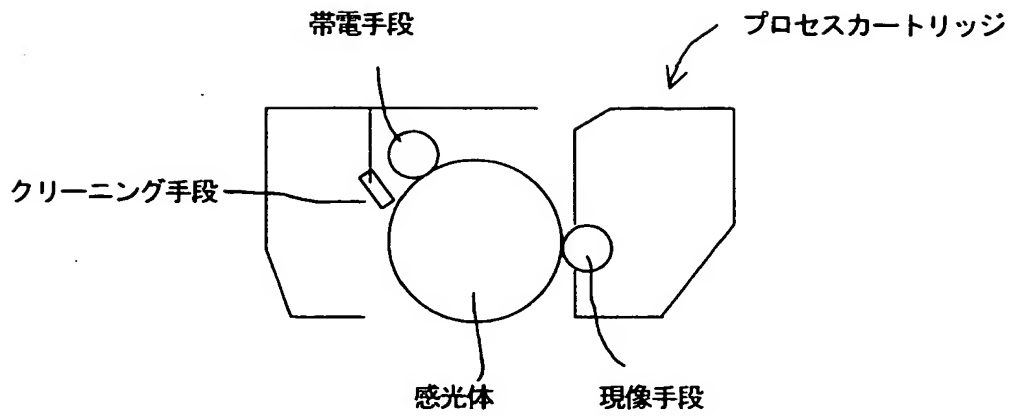
J 現像装置の説明図。

【図 5】

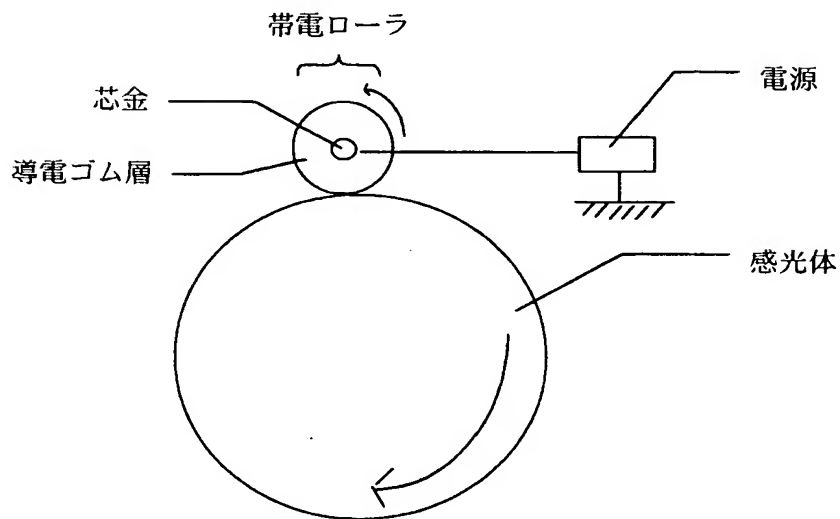
アモルファス感光体の層構成の説明図。

【書類名】 図面

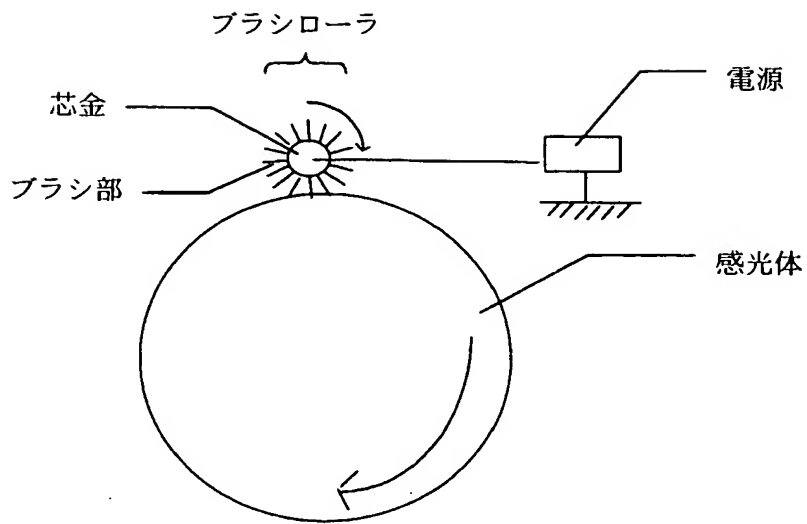
【図 1】



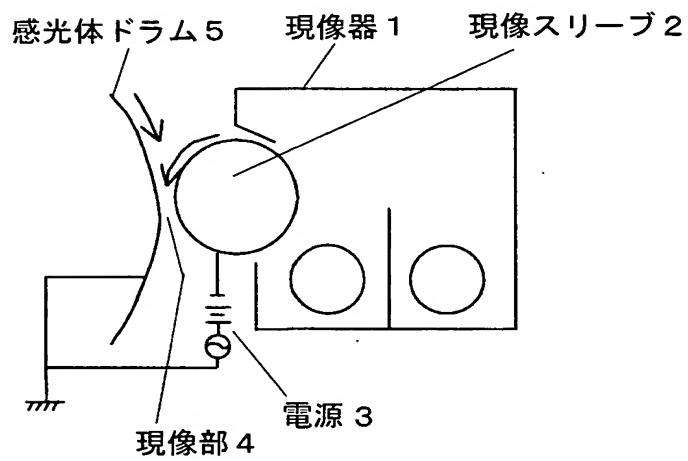
【図 2】



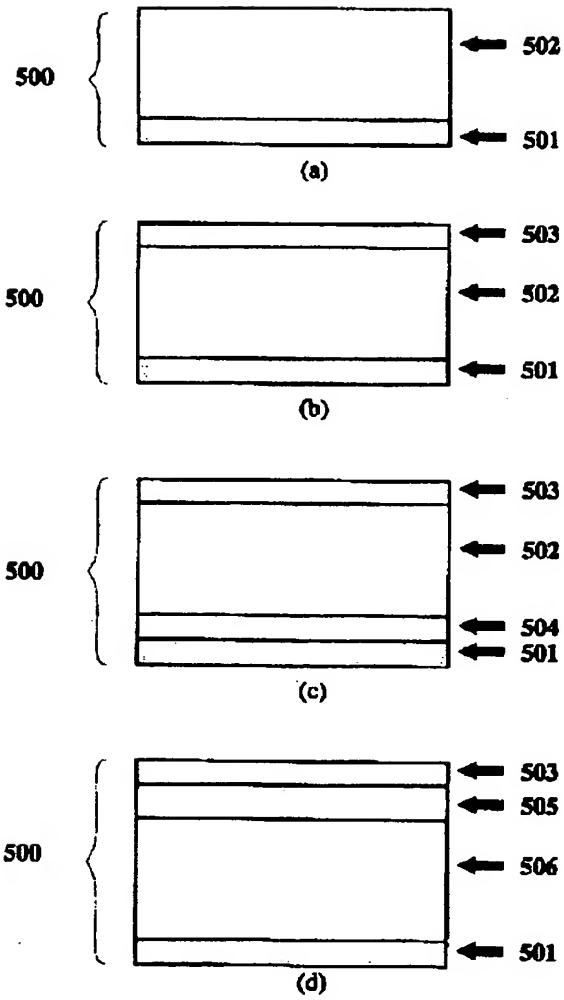
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供すること、また、転写性、クリーニング性が良好で鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤からなる電子写真用乾式トナーであって、該トナーを加熱したときの 140°C から 170°C における粘度が $1 \times 10^3 \text{Pa}$ 以上であり、かつ、前記温度範囲における貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の比である $\tan \delta$ が 0.4 以上であり、さらに、該結着樹脂が架橋性樹脂と直鎖樹脂の混合物であることを特徴とする電子写真用乾式トナー。

【選択図】 なし

特願 2003-047173

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー